

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平2-292316

⑫ Int. Cl.⁵

C 08 G 18/02
73/00

識別記号

NDL
NTB

庁内整理番号

7602-4 J
8830-4 J

⑬ 公開 平成2年(1990)12月3日

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全8頁)

⑭ 発明の名称 高分子量ポリカルボジイミド溶液及びその製造方法

⑮ 特 願 平1-113050

⑯ 出 願 平1(1989)5月2日

⑰ 発 明 者 天 野 聡 東京都足立区梅島3-32-25 102号
⑱ 発 明 者 今 城 靖 雄 東京都足立区西新井本町5-3-12
⑲ 出 願 人 日清紡績株式会社 東京都中央区日本橋横山町3番10号
⑳ 代 理 人 弁理士 小林 雅人

明 細 書

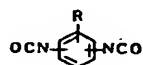
1 発明の名称

高分子量ポリカルボジイミド溶液及びその製造方法

2 特許請求の範囲

1 有機ジイソシアネートからカルボジイミド化触媒の存在化にポリカルボジイミドを製造するに際し、溶媒として塩素化脂肪族炭化水素を使用することを特徴とする高分子量ポリカルボジイミド溶液の製造方法。

2 有機ジイソシアネートが、式



(式中、Rは低級アルキル基又はアルコキシ基を表わす)

で表わされるものである請求項1記載の高分子量ポリカルボジイミド溶液の製造方法。

3 有機ジイソシアネートがトリレンジイソシアネートである請求項1又は2記載の高分子量ポリカルボジイミド溶液の製造方法。

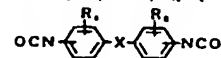
4 有機ジイソシアネートの濃度を15重量%以下として行なう請求項1記載の高分子量ポリカルボジイミド溶液の製造方法。

5 塩素化脂肪族炭化水素としてテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン又はこれらの混合溶媒を使用する請求項1記載の高分子量ポリカルボジイミド溶液の製造方法。

6 有機ジイソシアネートからカルボジイミド化触媒の存在化、溶媒として塩素化脂肪族炭化水素を使用して得られることを特徴とする高分子量ポリカルボジイミド溶液。

7 有機ジイソシアネートからカルボジイミド化触媒の存在化にポリカルボジイミドを製造するに際し、溶媒として脂環式エーテルを使用することを特徴とする高分子量ポリカルボジイミド溶液の製造方法

8 有機ジイソシアネートが、式



(式中、R₁、R₂は水素原子、低級

アルキル基又はアルコキシ基を、Xは
酸素原子又はメチレン基をそれぞれ表
わす)

で表わされるものである請求項7記載の高分子
量ポリカルボジイミド溶液の製造方法。

9有機ジイソシアネートが4,4ジフェニルメ
タンジイソシアネート、4,4ジフェニルエ
ーテルジイソシアネート又はそれらの混合物で
ある請求項7又は8記載の高分子量ポリカルボ
ジイミド溶液の製造方法。

10有機ジイソシアネートの濃度を10重量%以
下として行なう請求項7記載の高分子量ポリカ
ルボジイミド溶液の製造方法。

11脂環式エーテルがテトラヒドロフラン、ジオ
キサン、テトラヒドロピラン又はそれらの混合
溶媒である請求項7記載の高分子量ポリカルボ
ジイミド溶液の製造方法。

12有機ジイソシアネートからカルボジイミド化
触媒の存在化、溶媒として脂環式エーテルを使
用して得られることを特徴とする高分子量ポリ

による報告があり、これらは重合溶媒として
ベンゼン、キシレン、デカリン、トルエンなど
の炭化水素類、又は、 α -ジクロロベンゼン、
クロロベンゼン、シクロヘキサノン、ジメチル
スルホキシド・クロロベンゼン(1:1)、
N-メチルピロリドン等を用い、モノマー濃度
は10乃至25重量%の範囲で、有機ジイソシ
アネートとしては4,4'-ジフェニルメタン
ジイソシアネート、トリレンジイソシアネートを
はじめ種々のものが使用されている。

これらの製造方法により得られるポリカルボ
ジイミドは、粉末状のものであり、フィルムに
ついて言及しているが、そのフィルムは反応
開始後10分後に反応系中より取り出し、キャ
ストして製造したものである。

そして、反応開始後10分を超えると、系が
ゲル化したり、又は、沈殿生成が起ったりし、
溶液として得ることはできず、即ち、上記の製
造方法では安定性に優れた高分子量ポリカルボ
ジイミド溶液を得ることはできない。

カルボジイミド溶液。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はポリカルボジイミド溶液及びその製
造方法に関するものであり、更に詳しくは、製
造時の重合溶媒等を選択することにより得られ
る保存安定性の優れた高分子量のポリカルボジ
イミド溶液及びその製造方法に関するものであ
る。

[従来の技術及び発明が解決しようとする問題
点]

ポリカルボジイミド特に芳香族ポリカルボジ
イミドは、耐熱性が高いことで知られており、
熱硬化性樹脂として、粉末状のものを熱プレス
すること等により成形材料等として使われてい
る。

このポリカルボジイミドの製造方法を開示し
ているものには特開51-61599号公報等や、D.J.
Lymanら[Die Makromol. Chem. 67, 1(1963)]或
はE. Dyerら[J. Amer. Chem. Soc., 80, 5495(1958)]

別法としてはポリカルボジイミドの末端イソ
シアネート基を封止して製造する方法もあり、
又、L.M. Alberinoら[J. Appl. polym. Sci., 21
, 1999(1977)]やT.W. Campbell[J. Org. Chem., 28,
2069(1963)]は、有機ジイソシアネートよりポ
リカルボジイミドを製造するに際し、有機モノ
イソシアネートを共存せしめることにより生成
ポリマーの分子量を規制する製造方法について
示しているが、この製造方法においても、重合
溶媒としてベンゼン、キシレン、石油エーテル
などの炭化水素類を用いて反応が行なわれ、ポ
リカルボジイミドを沈殿生成物として得ている。
即ち、この製造方法においてもポリカルボジイ
ミドを溶液として得ることはできず、又、自明
のことではあるが高分子量のポリカルボジイミ
ドは得られない。

本発明は、特定の有機ジイソシアネートに対
し、従来技術では使用されることのなかった特
殊な溶媒を使用する等して、反応条件を鋭意研
究した結果、完成されたもので、上記従来技術

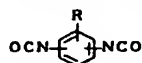
の問題点を解決し、極めて容易かつ簡単に安定性がよい高分子量のポリカルボジイミド溶液を得る製造方法に関するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

即ち、本発明の主たる構成は、有機ジイソシアネートからカルボジイミド化触媒の存在化にポリカルボジイミドを製造するに際し、溶媒として塩素化脂肪族炭化水素を使用することを特徴とするか、或は、有機ジイソシアネートからカルボジイミド化触媒の存在化にポリカルボジイミドを製造するに際し、溶媒として脂肪族エステルを使用することを特徴とするものである。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明において原料化合物となる有機ジイソシアネートには、まず、式



で表わされるものがあり、この式中、Rは低級アルキル基又はアルコキシ基を表わすので、具

而して、本発明において上記以外の溶媒即ち公知の重合用溶媒を用いると、得られるポリカルボジイミドは沈殿物として析出し、溶液として得ることはできず、又、上記溶媒のいずれかを使用した場合でも、有機ジイソシアネートの濃度が15重量%を超えると、ポリカルボジイミド溶液は得られるが、安定性が悪く、室温で放置すると3日以内にはゲル化するものがほとんどであり、更に、その濃度の増加と共に、得られるポリカルボジイミド溶液中の残イソシアネートの量が増加し、高分子量とはいえなくなってくるのがわかっている。

上記本発明の製造方法により得られたポリカルボジイミド溶液に、残イソシアネートが存在しないこと及び副生成物が生じていないことは、赤外吸収スペクトル（従来法による場合は、残イソシアネートの吸収が顕著に表われる）あるいはジブチルアミン法によるイソシアネートの測定を行なった結果確認され、その安定性は冷蔵庫内或は室温で放置することにより

体的には、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートの混合物や1-メトキシフェニル-2,4-ジイソシアネート等が含まれる。

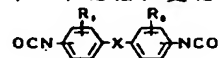
本発明において、これらの有機ジイソシアネートについては、塩素化脂肪族炭化水素中で反応を行なうものであり、この塩素化脂肪族炭化水素は好ましくはその沸点が80℃以上のものであり、具体的には、ペンタクロロプロパン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン又はこれらの混合溶媒を挙げることができる。

又、有機ジイソシアネートとして上記説明した種類のものを使用する場合、その濃度は15重量%以下、好ましくは10重量%以下で行なうものとする。

確認された。

これらの結果より明らかなように、有機ジイソシアネートからカルボジイミド化触媒の存在化、溶媒として塩素化脂肪族炭化水素を使用し得られることを特徴とする本発明ポリカルボジイミド溶液は、残イソシアネートや副生成物を含まず、且つ、安定性に優れたものであることがわかった。

一方、本発明において原料化合物となる有機ジイソシアネートには、更に、式



で表わされるものがあり、この式中、R₁、R₂は水素原子、低級アルキル基又はアルコキシ基を、Xは酸素原子又はメチレン基をそれぞれ表わすので、具体的には、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-

ージフェニルエーテルジイソシアネート、3、3'-ジメチル-4、4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート又はそれらの混合物が含まれる。

本発明において、これらの有機ジイソシアネートについては、脂環式エーテル中で反応を行なうものであり、この脂環式エーテルは好ましくは室温で液体であり、分子内のエーテル結合が2個以下であるものであり、具体的には、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン又はそれらの混合溶媒を挙げることができるが、中でもテトラヒドロフランが好ましい。

又、有機ジイソシアネートとして上記説明した種類のものを使用する場合、その濃度は10重量%以下、好ましくは7重量%以下で行なうものとする。

而して、本発明において上記以外の溶媒即ち公知の重合用溶媒を用いると、反応中にゲル化が起るか、得られるポリカルボジイミドは沈殿

確認された。

これらの結果より明らかなように、有機ジイソシアネートからカルボジイミド化触媒の存在下、溶媒として脂環式エーテルを使用して得られることを特徴とする本発明ポリカルボジイミド溶液は、残イソシアネートや副生成物を含まず、且つ、安定性に優れたものであることがわかった。

尚、いずれの反応による場合も、カルボジイミド化触媒としては、例えば、1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、或はこれらの3-ホスホレン異性体等のホスホレンオキシドを使用することができる。

[発明の効果]

本発明では、原料となる有機ジイソシアネートの種類やその濃度或は溶媒等に工夫を凝らすことにより、極めて容易且つ簡単に安定な高

物として析出して溶液として得ることはできず、又、ゲル化或は沈殿生成前の溶液にはかなりの量の残イソシアネートが認められ、高分子量化していないことがわかる。一方、上記溶媒のいずれかを使用した場合でも、有機ジイソシアネートの濃度が10重量%を越えると、ポリカルボジイミド溶液は得られるが、安定性が悪く、室温で放置すると3日以内にはゲル化するものがほとんどであり、更に、その濃度の増加と共に、得るポリカルボジイミド溶液中の残イソシアネートの量が増加し、高分子量とはいえずなくなってくるのがわかっている。

上記本発明の製造方法により得られたポリカルボジイミド溶液に、残イソシアネートが存在しないこと及び副生成物が生じていないことは、赤外吸収スペクトル(従来法による場合は、残イソシアネートの吸収が顕著に表われる)あるいはジブチルアミン法によるイソシアネートの適定を行なった結果確認され、その安定性は冷蔵庫内或は室温で放置することにより

分子量カルボジイミド溶液を得ることができる。

そして、得られる本発明高分子量のポリカルボジイミド溶液は、保存安定性が優れていることより、工業的にもワニスとして使用が可能であり、又、この溶液からキャストして得られるフィルムは、従来法でプレス成形によって得られるフィルム状物より機械的特性も優れているという特徴がある。

以下に本発明の実施例及び比較例を示す。

実施例1

2、4-トリレンジイソシアネート/2、6-トリレンジイソシアネート混合物(混合割合80:20、以下TDIと略記する)54gを、テトラクロロエチレン500 ml中で、カルボジイミド化触媒(1-フェニル-3-メチルホスホレンオキシド)0.13gと共に120℃で4時間反応させ、ポリカルボジイミド溶液を得た。

得られたポリカルボジイミド溶液の赤外吸収スペクトルを第1図に示す。残イソシアネート

に対応する 2260cm^{-1} の吸収がみられず、残イソシアネートが存在しない程度に反応が進行し、高分子量のポリカルボジイミド溶液が製造されていることがわかる。又、この溶液の安定性は室温では3週間、冷蔵庫(5℃)では3ヶ月と非常に優れている。

実施例2

実施例1で使用したTDI 35gを、テトラクロロエチレン500ml中で、カルボジイミド化触媒0.09gと共に120℃で5.5時間反応させ、ポリカルボジイミド溶液を得た。この溶液は室温において3週間安定であった。又冷蔵庫では3ヶ月間安定であった。

実施例3

実施例1で使用したTDI 40gを、トリクロロエチレン500ml中で、カルボジイミド化触媒0.1gと共に87℃で7時間反応させ、ポリカルボジイミド溶液を得た。この溶液は室温で3週間安定であった。

実施例4

実施例1で使用したTDI 150gを、パークロロエチレン300ml中で、カルボジイミド化触媒0.38gと共に120℃で反応させたところ、3時間でゲル化しポリカルボジイミド溶液は得られなかった。

比較例2

実施例1で使用したTDI 80gを、キシレン500ml中で、カルボジイミド化触媒0.2gと共に120℃で反応させたところ、2.5時間ぐらいから沈殿が生成し、ポリカルボジイミド溶液は得られなかった。

比較例3

実施例1で使用したTDI 150gを、テトラクロロエチレン300ml中で、カルボジイミド化触媒0.3gと共に120℃で反応させ、ゲル化前に反応を停止した。

その赤外吸収スペクトルを第2図に示す。残イソシアネートに対応する 2260cm^{-1} の吸収がみられるところから、イソシアネート残基が存在し、十分高分子量化していないのがわかる。

実施例1で使用したTDI 50gを、パークロロエチレン-トリクロロエチレン(2:1)の混合溶媒600ml中で、カルボジイミド化触媒0.13gと共に混合溶媒の還流温度で6時間反応させ、ポリカルボジイミド溶液を得た。この溶液は室温で3週間安定であった。

実施例5

実施例1で使用したTDI 40gを、パークロロエチレン-トリクロロエチレン(1:2)の混合溶媒500ml中で、カルボジイミド化触媒0.1gと共に混合溶媒の還流温度で7時間反応させ、ポリカルボジイミド溶液を得た。この溶液は室温で3週間安定であった。

実施例6

実施例1で使用したTDI 80gを、パークロロエチレン500ml中で、カルボジイミド化触媒0.2gと共に120℃で4時間反応させ、ポリカルボジイミド溶液を得た。この溶液は室温で3週間安定であった。

比較例1

又、この溶液は室温で2日後にはゲル化した。

実施例7

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下MDIと略記する)50gを、テトラヒドロフラン(THF)700ml中で、カルボジイミド化触媒0.1gと共に67℃で16時間反応させ、ポリカルボジイミド溶液を得た。

得られたポリカルボジイミド溶液の赤外吸収スペクトルを第3図に示す。残イソシアネートに対応する 2260cm^{-1} の吸収がみられず、残イソシアネートが存在しない程度に反応が進行し、高分子量のポリカルボジイミド溶液が製造されていることがわかる。又、この溶液は室温で1ヶ月間安定であった。

実施例8

実施例7で使用したMDI 50gを、テトラヒドロフラン500ml中で、カルボジイミド化触媒0.1gと共に67℃で8時間反応させ、ポリカルボジイミド溶液を得た。この溶液の室温における

安定性は3週間であった。

実施例 9

実施例7で使用したMDI 50gを、テトラヒドロピラン600ml中で、カルボジイミド化触媒0.1gと共に88℃で7時間反応させ、ポリカルボジイミド溶液を得た。この溶液は冷蔵庫で1ヶ月間安定であった。

実施例 10

実施例7で使用したMDI 50gを、ジオキサソラン500ml中で、カルボジイミド化触媒0.1gと共に100℃で5時間反応させ、ポリカルボジイミド溶液を得た。この溶液は冷蔵庫で1ヶ月間安定であった。

実施例 11

実施例7で使用したMDI 50gを、テトラヒドロフラン-ジオキサソラン(1:1)500mlの混合溶媒中で、カルボジイミド化触媒0.1gと共に混合溶媒の還流温度で11時間反応させ、ポリカルボジイミド溶液をえた。この溶液は室温で3週間安定であった。

実施例7で使用したMDI 50gを、テトラクロロエチレン500ml中で、カルボジイミド化触媒0.1gと共に120℃で反応させたところ、3～4時間後には沈殿物を生成し、ポリカルボジイミド溶液は得られなかった。

比較例 7

実施例7で使用したMDI 150gを、テトラヒドロフラン500ml中で、カルボジイミド化触媒0.38gと共に67℃で反応させ、ゲル化前に反応を停止した。その赤外吸収スペクトルを第4図に示す。残イソシアネートに対応する 2260cm^{-1} の吸収がみられるところから、イソシアネート残基が存在し、十分高分子量化していないのがわかる。

又、この溶液は室温で1.5日後にゲル化した。

4 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で得られる本発明ポリカルボジイミド溶液のIRスペクトルを示す図、第2図は、比較例3で得られるポリカルボジイ

実施例 12

実施例7で使用したMDI 50gを、テトラヒドロフラン-ジオキサソラン-テトラヒドロピラン(2:1:1)600mlの混合溶液中で、カルボジイミド化触媒0.1gと共に混合溶媒の還流温度で10時間反応させ、ポリカルボジイミド溶液を得た。この溶液は室温で3週間安定であった。

比較例 4

実施例7で使用したMDI 100gを、テトラヒドロフラン300ml中で、カルボジイミド化触媒0.1gと共に反応させた。しかし5時間後ゲル化し、ポリカルボジイミド溶液を得ることができなかった。

比較例 5

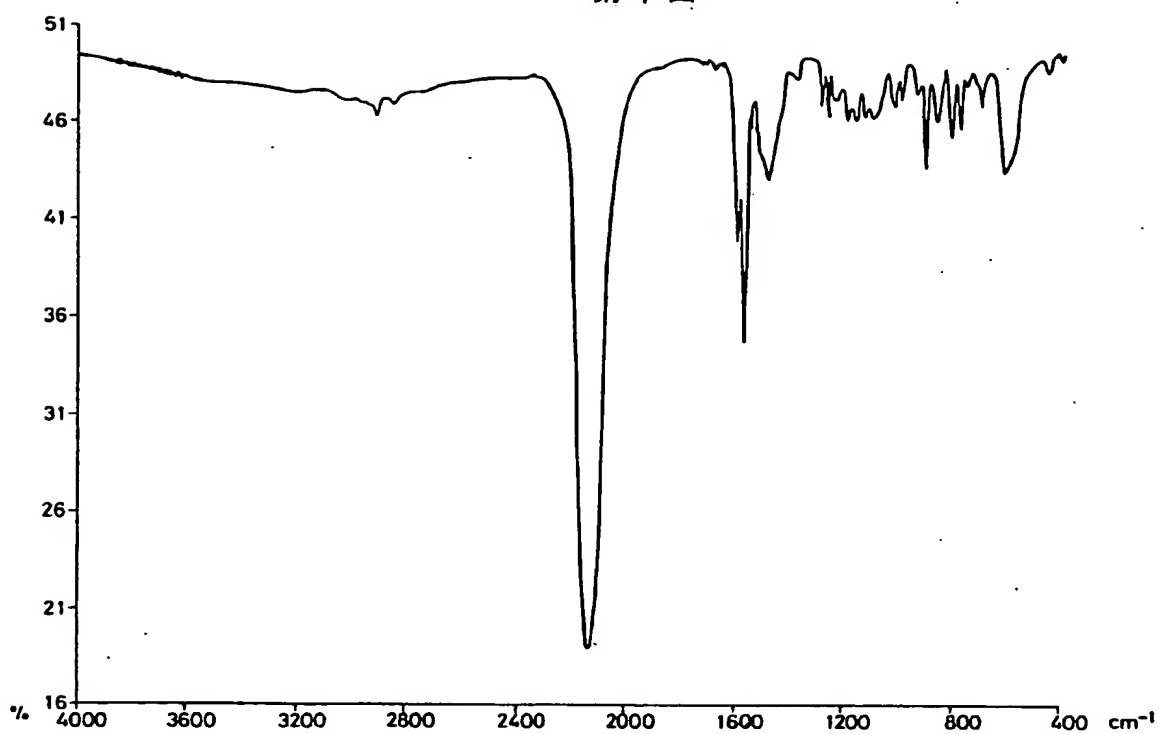
実施例7で使用したMDI 50gを、キシレン500ml中で、カルボジイミド化触媒0.1gと共に120℃で反応させたところ、3時間後には沈殿が生成し、ポリカルボジイミド溶液は得られなかった。

比較例 6

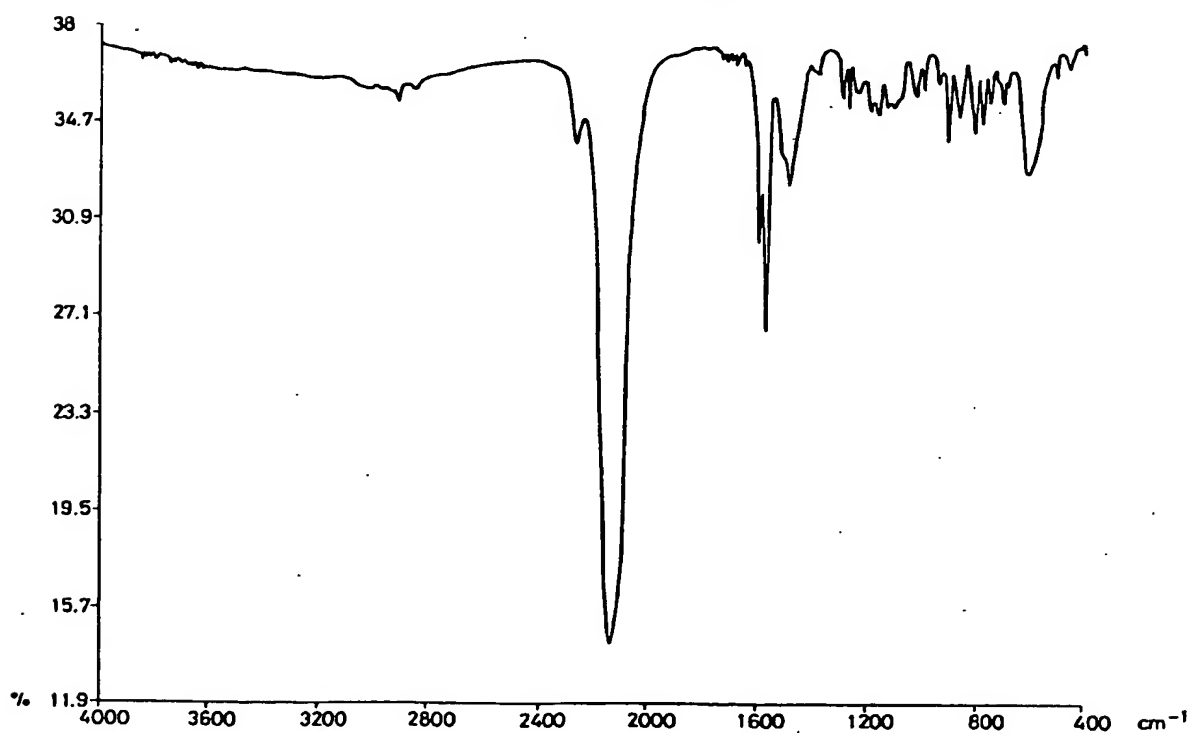
ミド溶液のIRスペクトルを示す図、第3図は、実施例7で得られる本発明ポリカルボジイミド溶液のIRスペクトルを示す図、第4図は、比較例7で得られるポリカルボジイミド溶液のIRスペクトルを示す図である。

特許出願人 日清紡績株式会社
代理人 弁理士 小林 雅 人

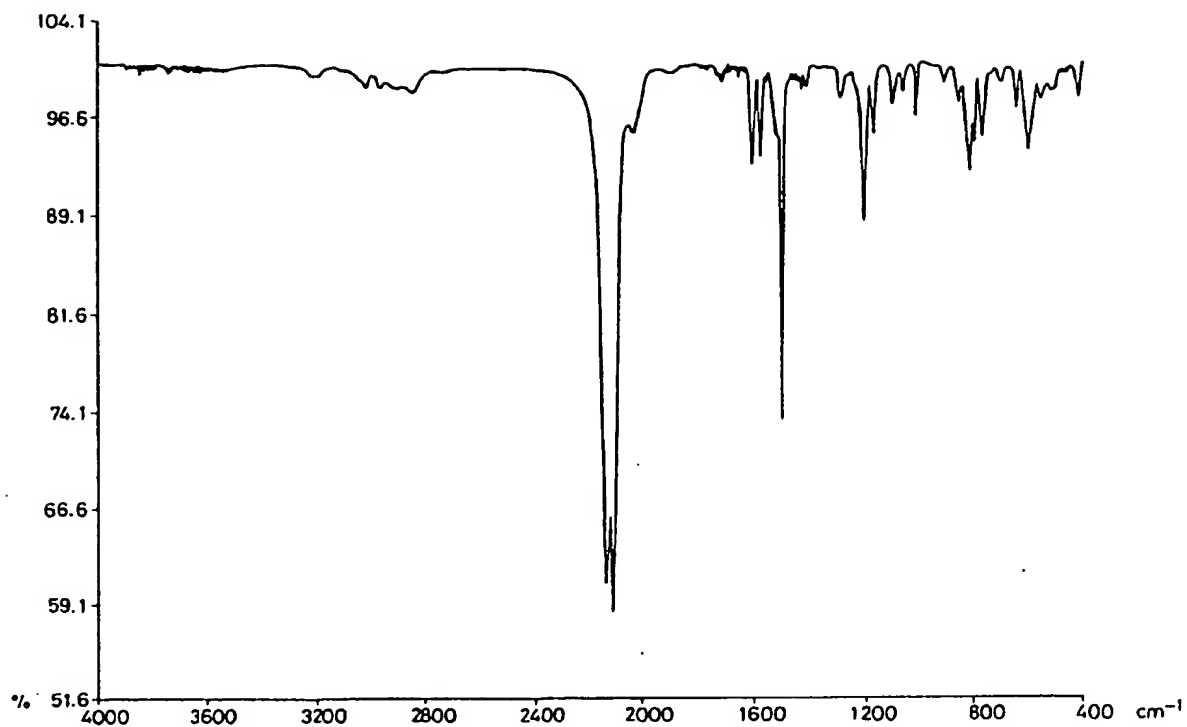
第1図



第2図



第 3 図



第 4 図

